

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-129739

(43)Date of publication of application : 11.07.1985

(51)Int.Cl. G03C 1/00

(21)Application number : 58-237706

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
MOROHOSHI INK KK  
DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 16.12.1983

(72)Inventor : ICHIMURA KUNIHIRO  
KOBAYASHI SHUSABURO  
KOMATSU TOSHIO  
OKAZAKI AKIRA

## (54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR FORMING TRANSPARENT COLORED IMAGE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin compsn. stated in the titled capable of forming a colored image superior in heat and light resistances, transparency, et and suitable for manufacturing a color filter, etc. in a simple process, by dispersing a pigment having a specified particle size distribution into a photosensitive resin.

CONSTITUTION: An objective photosensitive resin compsn. for forming a transparent colored image is obtained by mixing a pulverized org. or inorg. pigment in a soln. of a photosensitive resin, such as PVA/stilbazolium type resin, fully dispersing the pigment, and removing large-sized pigment particles with a centrifugal separator or glass-filter separator, etc., to prepare a particle diameter distribution contg. 1  $\mu$  m particles amounting to 10wt% of the total particles, and 0.01W0.7  $\mu$  m diameter particles amounting to 20wt% of the total particles. A transparent colored image is obtained coating a support made of glass or the like, exposing and developing it.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-129739

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月11日

G 03 C 1/00

7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 透明着色画像形成用感光性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭58-237706

⑰ 出 願 昭58(1983)12月16日

⑱ 発 明 者	市 村 国 宏	茨城県筑波郡谷田部町松代5-630-2
⑱ 発 明 者	小 林 修 三 郎	町田市つくし野3-4-15
⑱ 発 明 者	小 松 利 夫	横浜市磯子区岡村2-8-5
⑱ 発 明 者	岡 崎 暁	埼玉県入間郡大井町亀久保1206-30
⑲ 出 願 人	工 業 技 術 院 長	
⑲ 復 代 理 人	弁理士 猪 股 清	外3名
⑲ 出 願 人	諸星インキ株式会社	横浜市緑区青砥町450番地
⑲ 出 願 人	大日本印刷株式会社	東京都新宿区市谷加賀町一丁目12番地
⑲ 代 理 人	弁理士 猪 股 清	外3名

明 細 書

1. 発明の名称 透明着色画像形成用感光性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 粒径1  $\mu\text{m}$  以上の粒子が全粒子の10重量%以下であるような粒径分布を有する顔料が、感光性樹脂中に分散されていることを特徴とする透明着色画像形成用感光性樹脂組成物。
2. 顔料は、粒径1  $\mu\text{m}$  以上の粒子が全粒子の5重量%以下であるような粒径分布を有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の組成物。
3. 顔料は、粒径1  $\mu\text{m}$  以上の粒子が全粒子の10重量%以下であり、しかも粒径0.01~0.7  $\mu\text{m}$ の粒子が全粒子の20重量%以上であるような粒径分布を有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の組成物。
4. 顔料は、粒径1  $\mu\text{m}$  以上の粒子が全粒子の5

重量%以下であり、しかも粒径0.01~0.7  $\mu\text{m}$ の粒子が全粒子の30重量%以上であるような粒径分布を有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、透明な着色画像を形成するための感光性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、カラー液晶表示装置、カラーフアクシミリ、三管式および単管式カラービデオカメラ、固体カラービデオカメラなどに装着されるカラーフィルターあるいはステンドグラスなどの透明着色画像が設けられた物品を形成するための感光性樹脂組成物に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

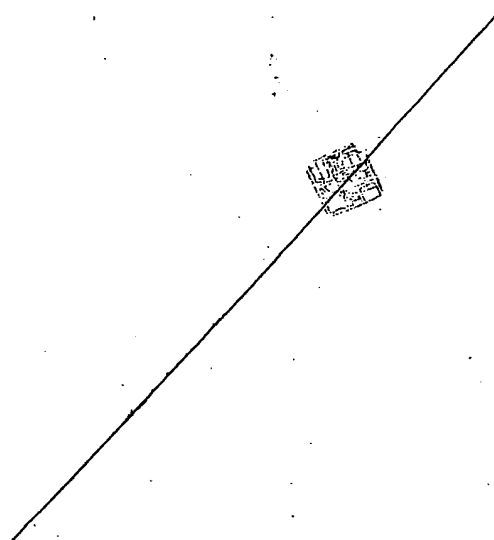
近年家庭用カラービデオカメラに対する関心が急速に高まりつつある。家庭用カラービデオカメラは、小型であること、軽量であることそして高価でないことが要求されており、このため2種ま

たは3種以上の色相を異にする極めて微細なストライプが透明基板上に設けられたカラーフィルターを撮像管に装着した単管式カラービデオカメラが用いられている。また同様の目的で、カラービデオカメラの固体撮像素子の受光面上に直接密着するようにしてカラーフィルターを設けた固体式カラービデオカメラも提案されている。さらに光電変換素子であるラインセンサ、エリアセンサなどの固体撮像素子の受光面に直接あるいは間接的に色分離フィルタを形成する方式も提案されている。固体撮像素子としては、CCD、MOS、CID、CPDなどが用いられている。

一方、液晶表示装置においても、表示される画像のカラー化に対する関心が高まっており、そのための1つの方法として、平行な一対の透明電極間に液晶材料を封入し、透明電極を不連続な微細区域に分割するとともに、この透明電極上の微細区域のそれぞれに、赤、青、緑のいずれか1色から選ばれたカラーを交互にパターン状に設ける方式あるいは基板上にカラーフィルターを形成した

後透明電極を設ける方式が提案されている。

このようにカラービデオカメラあるいはカラー液晶表示装置などに用いられるカラーフィルターは、色相の異なる2種または3種以上の色に着色された極めて微細な領域を透明基板あるいは固体撮像素子上に設けることによつて形成されている。



一般に、微細な領域を色相の異なる2種または3種以上の色に着色するには、透明な着色画像(圖案)を形成しうる感光性樹脂が用いられている。

従来、感光性樹脂により2種または3種以上の透明着色画像を形成するには、まずポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、カゼイン、グリユーなどの親水性樹脂に、感光材として重クロム酸塩、クロム酸塩あるいはジアゾ化合物などが添加されてなる感光性樹脂を、透明基板あるいは固体撮像素子などの支持体上に塗布して透明感光性樹脂層を形成する。次いで、この感光性樹脂層上に所定形状の開口パターンを有するマスクを載置し、露光および現像を行なつて第1樹脂層を形成し、この第1樹脂層を所望の染料で染色して第1透明着色画像を形成する。次に、この第1透明着色画像上に、染料の移行を防止するために、疎水性樹脂からなる透明な防染用樹脂膜を形成した後、第1透明着色画像の形成法と同様にして第2透明着色画像を形成する。上記の操作を繰り返すことによつて、2種または3種以上の

色に着色された透明着色画像が支持体上に形成される。

ところが上記の方法によれば、各色ごとに透明な防染用樹脂膜を形成しなければ、複数色の透明着色画像を設けることができないため、製造工程が極めて煩雑であるという欠点がある。さらに、ある種のカラーフィルターは、その使用中に加熱される場合があるが、上記方法では染料を用いて透明画像が着色されているため、得られるカラーフィルターの耐熱性あるいは耐光性には限界がありこの点で満足 of いくものではなかつた。

#### 発明の目的ならびに発明の概要

本発明は、このような従来技術に伴なり欠点を一挙に解決しようとするものであつて、以下ののような目的を有する。

- (a) カラーフィルターなどのように2種または3種以上の着色された透明着色画像を隣接して支持体上に設ける際に、各色ごとに透明な防染用樹脂膜を形成する必要がなく、したがつて製造工程が簡素化された透明着色画像形成用の感光

性樹脂組成物を提供すること。

- (b) 耐熱性ならびに耐光性に優れた透明着色画像を形成しうる透明着色画像形成用の感光性樹脂組成物を提供すること。

上記のような目的を達成するため、本発明に係る透明着色画像形成用感光性樹脂組成物は、粒径  $1\mu\text{m}$  以上の粒子が全粒子の10重量%以下好ましくは5重量%以下さらに好ましくは2重量%以下であるような粒径分布を有する顔料が、感光性樹脂中に分散されていることを特徴としている。さらに、本発明において感光性樹脂中に分散される顔料は、粒径  $0.01\sim 0.7\mu\text{m}$  好ましくは  $0.01\sim 0.3\mu\text{m}$  の粒子が全粒子の20重量%以上好ましくは30重量%以上さらに好ましくは50重量%以上であるような粒径分布を有していることが望ましい。

従来、ある種の顔料が分散された感光性樹脂組成物は知られていたが、顔料の粒径は本発明の顔料と比較して著しく大きいため透明性が不十分であつてマスキングなどの用途にしか使用されておらず、たとえばカラーフィルターなどに使用したと

しても透過率が低いため十分な感度を有するものは得られない。また従来感光性樹脂に分散される顔料の粒径をどの範囲に制御することによつて、得られる着色画像の透明性が高められるかということは知られておらず、しかもどのようにして感光性樹脂に分散される顔料の粒径を、得られる着色画像の透明性が満足できる程度に制御することができるかは知られていなかった。

本発明は、感光性樹脂に分散される顔料の粒径が入射される光の波長以下であれば、光の散乱による光透過率の低下が抑えられ、得られる着色画像の透明性が実用に耐える程度に充分に大きくなるという事実を見出したことに基づいている。

#### 発明の具体的説明

本発明においては、感光性樹脂として透明な樹脂が広く用いられるが、特に水溶性あるいはアルコール溶性の感光性樹脂が好ましい。具体的には次のような化合物が用いられる。

#### a) 感光基を有する水溶性感光性樹脂

ポリビニルアルコール/ステルバゾリウム系な

ど。

#### b) 感光基を有する油溶性感光性樹脂

ケイ皮酸系などの光架橋型感光性樹脂、ビスアジド系などの光分解架橋型感光性樹脂、O-キノンジアジド系などの光分解極性変化型感光性樹脂など。

#### c) 以下のような(i)バインダー樹脂と、(ii)光架橋剤との組合せ

##### (i) ポリマー樹脂

(i)ゼラチン、カゼイン、グリユーなどの動物性タンパク系

(ii)カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース系

(iii)ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリジメチルアクリルアミド、これらの共重合体などのビニル重合系

(iv)ポリエチレングリコール、ポリエチレニンなどの開環重合系

(v)水溶性ナイロンなどの縮合系、など。

(vi)ブチラール樹脂、ステレン-マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレンまたは塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリエステル、フェノール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、などの油溶性樹脂、など。

##### (ii) 光架橋剤

重クロム酸塩、クロム酸塩、ジアゾ化合物、ビスアジド化合物など。

#### d) (i)上記のバインダー樹脂と、以下のような、

(ii)モノマーまたはオリゴマーと、(iii)開始剤

(iv)モノマーまたはオリゴマー

アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ビニルアセテート、N-ビニ

ルビロリドン、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、1,3,5-トリアクリロイル-1,3,5-トリアザシクロヘキサン、ペンタエリスリトールトリアクリレート、スチレン、酢酸ビニル、各種のアクリル酸エステル、各種のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、など。

(イ) 開始剤

- i) 光分解型の開始剤、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾインアルキルエーテル、チオアクリドン、ベンジル、N-[アルキルスルホニルオキシ]-1,8-ナフタレンジカルボキシイミド、2,4,6-トリ〔トリクロロメチル〕トリアジンなど。
- ii) 水素移動型の開始剤たとえばベンゾフェ

ノン、アントラキノン、9-フェニルアリジンなど。

- iii) 電子移動型複合系開始剤たとえばベンズアンスロン/トリエタノールアミン、メチレンブルー/ベンゼンスルフィン酸塩、トリアリルイミダゾリル二量体/ミヒラーズケトン、四塩化炭素/マンガンカルボニルなど。

本発明においては、上記のような感光性樹脂中に顔料が分散されて、透明着色画像形成用感光性樹脂組成物が形成されている。

本明細書において「顔料」とは、水あるいは有機溶剤に難溶性である着色粉末を意味し、有機顔料および無機顔料を含めて意味する。なお、ある種の染料は、水あるいは有機溶剤に難溶性であるものがあり、この種の染料は本発明における「顔料」として用いることができる。

有機顔料としては、アゾレーキ系、不溶性アゾ系、縮合アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、ア

ントラキノン系、ペリノン系、チオインジゴ系、ベリレン系あるいはこれらの顔料の混合物が用いられる。

無機顔料としては、ミロリブルー、~~黄鉛、カドミウムクロ、黄色酸化鉄、タロムパーミリオン、酸化鉄、ベンガラ、カドミウムレッド、アンチモン朱、コバルト紫、マンガン紫、群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、タロムグリーン、ジエタグリーン、ビリジアン、エメラルドグリーン、コバルトグリーンおよびこれらの混合物も用いられる。~~

感光性樹脂中に分散される顔料は、粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子が全顔料粒子の10重量%以下、好ましくは5重量%以下さらに好ましくは2重量%以下であるような粒径分布を有していることが望ましい。粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子が全顔料粒子の10重量%を超えて、感光性樹脂中に分散されていると、光の散乱などによつて光の透過率が低下するため好ましくない。同時に、本発明に用いられる顔料は、粒径 $0.01\sim 0.7\mu\text{m}$ 好ましくは $0.01\sim 0.3$

$\mu\text{m}$ の粒子が全顔料粒子の20重量%以上、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは50重量%以上であるような粒径分布を有していることが望ましい。

このような粒径分布を有する顔料と透明感光性樹脂とを、固形分比で $1/10\sim 2/1$ 好ましくは $1/5\sim 1/2$ の割合で配合することによつて、透明着色画像形成用感光性樹脂組成物が得られる。顔料の分光特性と感光性樹脂の分光特性とを考慮して顔料と感光性樹脂との適当な組み合わせが選択される。

上記のような所望の粒径分布を有する顔料が分散された透明着色画像を形成するには、まず、かなり細かく粉砕された上記顔料と、前述した感光性樹脂の溶液とを混合し、得られた混合物を三本ロール、ボールミル、サンドミルなどの顔料分散機により練肉し、顔料を十分に分散させた後、遠心分離あるいはガラスフィルター、メンブランフィルターなどによる篩過などによつて粒径が $1\mu\text{m}$ 以上の大粒径の顔料粒子を除去して、顔料入り感

光性樹脂組成物をつくるか、または顔料を前述の感光性樹脂と相溶するバインダー樹脂の溶液と混合し、上記と同様に十分に分散させた後、遠心分離またはグラスフィルター、メンブランフィルターなどによる濾過によつて粒径が $1\mu\text{m}$ 以上の大粒径の顔料を除去した着色剤をつくり、この着色剤と前述の感光性樹脂とを混合し、顔料入り感光性樹脂組成物をつくることができる。

顔料を感光性樹脂に分散するに際して、顔料の分散性を高めるため分散剤として非イオン性界面活性剤を添加することは好ましい。また顔料が分散された感光性樹脂組成物または着色剤から大粒径の顔料を除去する際に該組成物または着色剤の粘度は500 cps以下に調節されていることが好ましい。

支持体上に透明着色画像を形成するには、まず上記のようにして調製された顔料入り感光性樹脂組成物を支持体上に、スピンナ、ロールコート、ディップコート、ホイールコート、バーコートなどの塗布装置により、乾燥時の膜厚が $0.1\sim 10\mu\text{m}$

厚で形成された後には、用いられる顔料の種類に応じて吸収領域および透過領域は変化するが、吸収領域においては光透過率が20%以下好ましくは10%以下であることが望ましく、同時に透過領域においては光透過率が40%以上、好ましくは50%以上さらに好ましくは60%以上であることが望ましい。

上記のような条件を満たす場合に、本明細書では、着色画像は「透明」であるといえることができるものとする。

なお、支持体としては、透明ガラス、透明樹脂フィルム、金属板、セラミック板、光電変換素子である固体撮像素子などを用いることができる。固体撮像素子としては、CCD、MOS、BBD、CID、CPDなどが用いられ、この受光面に直接的あるいは間接的に本発明に係る透明着色画像形成用感光性樹脂組成物を設けて、色分離用カラーフィルタを形成することができる。

#### 発明の効果

本発明に係る透明着色画像形成用感光性樹脂組

成物は、好ましくは $0.5\sim 3\mu\text{m}$ 程度になるように塗布し、乾燥した後に所定開口パターンを有するマスクを介して、キセノンランプ、メタルハロゲンランプ、超高圧水銀灯などの光源を用いてパターン露光する。次いで水または水/有機溶媒などの現像液でスプレー現像するかあるいはディップ現像することによつて非露光部を選択的に除去すればよい。

同様な操作を複数回繰り返すことによつて透明な防染用樹脂膜を形成することなく、複数色の透明着色画像を支持体上に設けることができる。

最終的に得られる着色画像の透明性は、ベースとして用いられる感光性樹脂の種類、感光性樹脂中に分散される顔料の種類ならびにその分散量および支持体上に設けられる着色画像層の膜厚などによつて決定される。まずベースとして用いられる感光性樹脂は、可視光領域である $400\sim 700\text{nm}$ の全領域においてその光透過率が80%以上、好ましくは90%以上さらに好ましくは95%以上であることが望ましい。このベースとなる感光性樹脂に顔料が分散され、次いで支持体上に所定の膜

成物は、特定の粒径分布を有する顔料が、透明な感光性樹脂中に分散されて構成されているため、以下のような効果を有する。

- (a) 複数色の透明着色画像を支持体上に設けるに際して、各色ごとに透明な防染用樹脂膜を形成する必要がなく、したがって透明着色画像の製造工程を著しく簡素化することができる。
- (b) 耐熱性ならびに耐光性に優れた透明着色画像

が容易に得られる。

以下本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

リオノールグリーン 2Y-301(東洋インキ製造(株)製緑色顔料)1重量部を、平均重合度 1750 ケン化度 88 mol% のポリビニルアルコールの 10 wt % 水溶液 10 重量部に混合し、得られた混合物を三本ロールで練肉分散した後、12000 rpm で遠心分離し 1 $\mu$ m のガラスフィルターで通過した。次いで得られた水性着色樹脂溶液に、架橋剤として重クロム酸アンモニウムを 1 wt % 添加して緑色感光性樹脂組成物を調製し、これを透明ガラス基板上に 1.5 $\mu$ m の膜厚で回転塗布した後、60℃ で 3 分間乾燥しマスクを介してパターン露光した。次いでパターン露光された感光性樹脂組成物を、水/イソプロピルアルコール =  $\frac{10}{1}$  (重量比) の現像液でスプレー現像し、非露光部を選択的に除去した後 150℃ で 30 分間加熱して緑色画像を形成した。この緑色画像は第 1 図曲線(a)に示すように、700nm

像を形成した後光透過率を測定し、第 1 図曲線(c)に示す。

第 1 図曲線(c)から、感光性樹脂組成物中に分散される顔料の粒径を調節しなければ、十分な性能を有する着色画像が得られないことがわかる。

#### 実施例 3

クロモフタルレッド B R N (チバガイギー社製赤色顔料) 3 重量部を、平均重合度 500 ケン化度 88 mol% のポリビニルアルコールの 10 % 水溶液 10 重量部に混合し、得られた混合物をサンドミルで練肉混合した後、10000 rpm で遠心分離し、1 $\mu$ m のガラスフィルターで通過した。次いで得られた水性着色剤 2 重量部と、88 mol % ケン化ポリビニルアルコール(重合度 1700)に N-メチル- $\gamma$ -(p-ホルミルスチリル)-ピリジニウムメトサルフェートが 1.4 mol % 導入された感光性樹脂 10 重量部とを十分に混合して赤色感光性樹脂組成物を調製した。次いでこの赤色感光性樹脂組成物を透明ガラス基板上に 1.5 $\mu$ m の膜厚に回転塗布し、70℃ 30 分乾燥した後、マスクを介して密着パター

～600 nm の透過率が 1 % 以下であるにもかかわらず、500～560 nm の透過率が 80 % 以上であった。感度は従来のゼラチン/Cr 系着色画像の 4 倍であった。エッジ形状はゼラチン/Cr 系着色画像と同程度であった。この緑色透明樹脂中の顔料の粒径分布を Coulter N4 サブミクロン粒子アナライザーにより分析した結果、平均粒径は 0.08 $\mu$ m であり、0.01～0.3 $\mu$ m の粒径を有する粒子は、全粒子の 97 % であった。

#### 実施例 2

リオノールグリーン 2Y-301 とポリビニルアルコールとの混合物を 6000 rpm で遠心分離し、1 $\mu$ m のガラスフィルターで通過した以外は、実施例 1 と同様にして、緑色画像を形成した。この緑色画像の光透過率を実施例 1 と同様にして測定し、第 1 図曲線(b)に示す。

#### 比較例 1

リオノールグリーン 2Y-301 とポリビニルアルコールとの混合物を全く遠心分離せず、しかも通過しない以外は、実施例 1 と同様にして、緑色画

像を形成した。次にパターン露光された感光性樹脂組成物を水/イソプロピルアルコール =  $\frac{5}{1}$  (重量比) の現像液により、スプレー現像して非露光部を選択的に除去した後、150℃ 30 分加熱して赤色画像を形成した。この赤色画像は透明性にすぐれ、エッジ形状は従来のゼラチン/Cr 系感材と同程度であった。感度は、従来のゼラチン/Cr 系感材の 2 倍であった。この赤色感光性樹脂組成物の粒径分布を実施例 1 と同様に測定した結果、平均粒径は 0.17 $\mu$ m であり、0.01～0.3 $\mu$ m の粒径を有する粒子は、全粒子の 75 % であった。

#### 実施例 4

フアストゲンブルー GNPS (大日本インキ化学製青色顔料) 10 重量部を、12 重量部のカゼインを 88 重量部の 1 % アンモニア水溶液に溶解した樹脂液と混合し、得られた混合物をサンドミルで練肉分散した後、10000 rpm で遠心分離し、1 $\mu$ m のガラスフィルターで通過した。次いで得られた着色樹脂溶液に、架橋剤として重クロム酸アンモニウムを 1 重量部添加して青色感光性樹脂組成物



を調製し、これを透明ガラス基板上に1 $\mu$ mの膜厚で回転塗布した後、90℃で10分間乾燥しマスクを介してパターン露光した。次いでパターン露光された感光性樹脂組成物を水でスプレー現像して非露光部を選択的に除去して青色画像を形成した。この青色画像は560～700nmの透過率が1%以下であるにもかかわらず、440～520nmの透過率が85%以上であつた。実施例1と同様にして顔料の粒径を測定したところ0.01～0.3 $\mu$ mの粒径を有する粒子は全粒子の90%であつた。感度は従来のゼラチン/Cr系感材の3倍だつた。エッジ形状はゼラチン/Cr系感材と同程度であつた。

#### 実施例5

レーキレッドC(大日精化製赤色顔料)2重量部を、平均重合度500ケン化度88mol%のポリビニルアルコールの10wt%水溶液10重量部に混合し、得られた混合物を三本ロールで練肉分散した後、10000rpmで15分遠心分離し、1 $\mu$ mのガラスフィルターで濾過した。次いで得られた水性着色剤3重量部と、平均重合度450ケン化度88mol

ロン(東レ製置換率52%)の20%エタノール溶液に混合し、得られた混合物をサンドミルで練肉分散した後、10000rpmで20分遠心分離し1 $\mu$ mのガラスフィルターで濾過した。次いで得られた着色樹脂溶液にクロロメチルスチレン40mol%を添加し、さらに重合性モノマーとしてのペンタエリスリトールトリアクリレート5wt%および開始剤としてのベンゾインイソプロピルエーテル10wt%を添加して赤色感光性樹脂組成物を調製した。これを透明ガラス基板上に1 $\mu$ mの膜厚で回転塗布し、60℃で10分間乾燥してマスクを介してパターン露光した。次にパターン露光された感光性樹脂組成物を水/イソプロピルアルコール=1/1の現像液でスプレー現像して非露光部を選択的に除去した後、150℃で30分間加熱して赤色画像を形成した。感度はゼラチン/Cr系感材の2倍だつた。この赤色画像は580nm以下の透過率が1%以下であるにもかかわらず、620nm以上の透過率が80%以上だつた。実施例1と同様に顔料の粒径を測定したところ、0.01～0.3 $\mu$ mの粒径を有する粒子は全

%のポリビニルアルコールにp-ホルミルスチリルビリジンが6mol%導入された感光性樹脂10重量部とを十分に混合して赤色感光性樹脂組成物を調製した。次いでこれを透明ガラス基板上に1 $\mu$ mの膜厚で回転塗布し、70℃で30分間乾燥した後、マスクを介してパターン露光した。次にパターン露光された感光性樹脂組成物を水/イソプロピルアルコール=2/1の現像液でスプレー現像して非露光部を選択的に除去した後150℃で30分加熱して赤色画像を形成した。この赤色画像は560nm以下の透過率が1%以下であるにもかかわらず、600nm以上の透過率が90%以上であつた。感度は従来のゼラチン/Cr系感材の2倍であつた。エッジ形状はゼラチン/Cr系感材と同程度であつた。実施例1と同様にして顔料の粒径を測定したところ、0.01～0.3 $\mu$ mの粒径を有する粒子は全粒子の81%であつた。

#### 実施例6

シムラフアストピラゾロンレッドBT(大日本インキ化学製赤色顔料)8重量部を、水溶性ナイ

粒子の60%であつた。

#### 実施例7

クロモフタルブルーA3R(チバガイギー社製青色顔料)1重量部を、レヂトップPSF-2803(群栄化学製ノボラック樹脂)20%のセロソルブアセテート溶液20重量部に混合し、得られた混合物をサンドミルで練肉分散した後、10000rpmで遠心分離し、1 $\mu$ mのガラスフィルターで濾過した。得られた着色樹脂溶液に、PSF-2803にナフトキノン-1,2-ジアジド-(2-5-スルホン酸が30mol%エステル化された感光性樹脂を1重量部添加して青色感光性樹脂組成物を調製した。次にこれを透明ガラス基板上に1 $\mu$ mの膜厚に回転塗布し、90℃で10分間乾燥した後マスクを介して密着パターン露光し、このパターン露光された感光性樹脂組成物を5%メタケイ酸ナトリウム水溶液によりスプレー現像して、非露光部を選択的に除去した後水でリンスし150℃で30分間加熱して、青色画像を形成した。この青色画像は透明性、エッジ形状のすぐれたポジ型画像であつた。実施例

1と同様に顔料の粒径を測定したところ、0.01～0.3 $\mu$ mの粒径を有する粒子は、全粒子の65%であつた。

#### 実施例 8

クロモフタルレッドBRN(チバガイギー社製赤色顔料)1重量部を平均重合度1750、ケン化度88mol%のポリビニルアルコールの10wt%水溶液10重量部に混合し、得られた混合物を三本ロールで練肉分散した後、12000rpmで遠心分離し、1 $\mu$ mのガラスフィルターで濾過した。次いで得られた水性着色樹脂溶液に、架橋剤として、重クロム酸アンモニウムを1wt%添加した。次いで得られた赤色感光性樹脂組成物を1mm厚の透明ガラス基板上に、1.5 $\mu$ mの膜厚に回転塗布し、90℃で10分間乾燥し、所定形状のマスクを介し、密着パターン露光した。次に、パターン露光された感光性樹脂組成物を、水/イソプロピルアルコール=10/1(重量比)の現像液でスプレー現像し、非露光部を選択的に溶解除去した後、150℃で30分間加熱して赤色画像を形成した。この透明赤色

画像中での顔料の粒径分布をCoulter N4 サブミクロン粒子アナライザーにより分析した結果、平均粒径は0.3 $\mu$ mであり、0.5 $\mu$ m以上の粒径を有する粒子は全粒子の3%以下であつた。

次に、上記ポリビニルアルコール水溶液10重量部にリオノールグリーン2Y-301(東洋インキ製造製緑色顔料)1重量部を添加混合した後、得られた混合物を三本ロールで練肉分散した後、12000rpmで遠心分離し、1 $\mu$ mのガラスフィルターで濾過した。次いで得られた水性緑色樹脂溶液に、重クロム酸アンモニウムを1wt%添加して、緑色感光性樹脂組成を調整し、これを上記赤色透明画像が設けられたガラス基板の全面上に1 $\mu$ mの膜厚で回転塗布し、90℃で10分間乾燥した後、所定のマスクを精密に位置合わせを行なった後、密着パターン露光し、上記現像液により、非露光部を、選択的に溶解除去、乾燥し、上記赤色透明画像に隣接するようにして、透明緑色画像を形成した。この透明緑色画像中の顔料の粒径分布を同様にして分析したところ、0.5 $\mu$ m以上の粒

径を有する粒子は全粒子の3%以下であつた。

同様にして、上記ポリビニルアルコール水溶液10重量部に、クロモブルーA3R(チバガイギー社製青色顔料)1重量部を添加混合し、得られた混合物を3本ロールで練肉分散した後、12000rpmで遠心分離し、1 $\mu$ mのガラスフィルターで濾過した後、重クロム酸アンモニウムを1wt%添加した。次いで得られた青色感光性樹脂組成物を、上記の赤色及び緑色透明画像が設けられたガラス基板の全面上に、1 $\mu$ mの膜厚で回転塗布し、90℃10分間乾燥した後、所定のマスクを精密に位置合わせして、密着パターン露光し、上記現像液により、非露光部を選択的に溶解除去して乾燥し、上記緑色透明画像に隣接するようにして、透明青色画像を形成した。同様にして、この透明青色画像中の顔料の粒径分布を分析したところ、0.5 $\mu$ m以上の粒径を有する粒子は、全粒子の3%以下であつた。

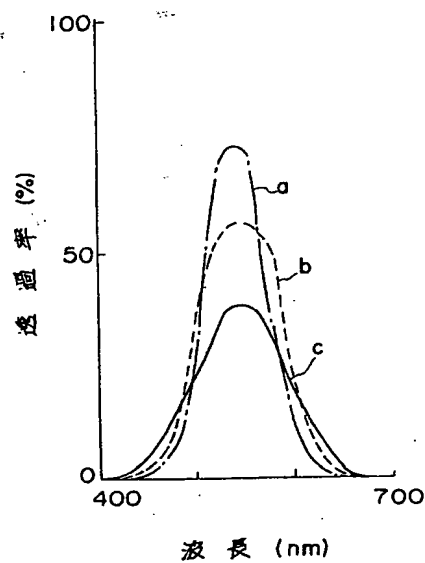
このようにして得られた着色画像上に透明導電膜を低温スパッタ法により800 $\text{\AA}$ の膜厚で設け、

次いでポリイミドをこの上に1000 $\text{\AA}$ の膜厚で塗布形成した後、ラビング処理を行ない、対向電極となる薄膜トランジスタと組み合せた。次いで液晶を注入してセルの組み立てを行ない、着色画像をセル内部に形成したフルカラー液晶表示装置に適用したところ、優れた特性が得られた。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は、着色画像の分光特性を示す図であつて、曲線(a)～(b)は本発明に係る着色画像の分光特性曲線であり、曲線(c)は比較例に係る着色画像の分光特性曲線である。

出願人代理人 猪 股 清



BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**